

**REMOVING METHOD FOR REMAINING VOLATILES FROM MOLTEN  
POLYACRYLATE****Publication number:** JP7196726**Publication date:** 1995-08-01**Inventor:** BARWICH JUERGEN (DE); AYDIN ORAL (DE);  
ERHARDT ULRICH (DE); HOLTRUP WALTER (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** *B01D3/10; B01D3/34; B01D3/38; C08F6/00; C08F6/28;  
B01D3/10; B01D3/34; C08F6/00; (IPC1-7): C08F6/10;  
C08F20/12; C09J133/04***- european:** B01D3/10; B01D3/34B; B01D3/38; C08F6/00B;  
C08F6/00B4; C08F6/28**Application number:** JP19940283478 19941117**Priority number(s):** DE19934340136 19931125; US19940347235 19941123**Also published as:**EP0655465 (A)  
DE4340136 (A)  
EP0655465 (B)  
AU678621B (B)**Report a data error he**

Abstract not available for JP7196726

Abstract of corresponding document: **EP0655465**

A process for removing volatile residues from polyacrylate melts by evaporating off the volatile components under reduced pressure, adding entraining agents to the melts at temperatures above 100 DEG C and simultaneously circulating the melts by pumping.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196726

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/10	M F R			
20/12	M L Y	7242-4 J		
C 0 9 J 133/04	J D B			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-283478	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーポッシュェストラーセ 38
(22) 出願日	平成6年(1994)11月17日	(72) 発明者	ユルゲン、バルヴィヒ ドイツ、67434、ノイシュタット、トリフ トブルネンヴェーク、27
(31) 優先権主張番号	P 4 3 4 0 1 3 6 . 8	(72) 発明者	オラール、アイディン ドイツ、68165、マンハイム、ゾフィー ンシュトラーセ、14
(32) 優先日	1993年11月25日	(74) 代理人	弁理士 田代 蒸治
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリレート溶融体から残留揮発分を除去する方法

(57) 【要約】

【目的】 残留揮発分および残留モノマーの極めて少ない経済的なポリアクリレート溶融体の精製方法を提供すること。

【構成】 連行剤を100℃以上の温度で供給し、溶融体を同時に吸引排気し、減圧下において残留揮発分および残留モノマーを蒸発除去する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】揮発成分の蒸発を減圧中で行い、連行剤を100℃以上で溶融体に供給し、溶融体を同時にポンプで吸引することを特徴とする揮発分を蒸発させることによるポリアクリレート溶融体から残留揮発分を除去する方法。

【請求項2】連行剤をポンプ吸引範囲に直接供給することを特徴とする請求項1による方法。

【請求項3】連行剤として水蒸気を用いることを特徴とする請求項1または2による方法。

【請求項4】水蒸気を1から20バールの圧力で供給することを特徴とする請求項1から3のいずれかによる方法。

【請求項5】ポリアクリレート溶融体を少なくとも1回、好ましくは複数回ポンプで吸引することを特徴とする請求項1から4のいずれかによる方法。

【請求項6】重合および蒸留が、1-ケッセル装置または2-ケッセル装置中で実施されることを特徴とする請求項1から5のいずれかによる方法。

【請求項7】-50から0℃、好ましくは-45から-5℃のガラス転移温度を有するポリアクリレート溶融体の製造に特に適していることを特徴とする請求項1から6のいずれかによる方法。

【請求項8】10から120、好ましくは15から80、特に好ましくは20から60のK-値を有するポリアクリレート溶融体の製造に特に適していることを特徴とする請求項1から6のいずれかによる方法。

【請求項9】UV-架橋可能な溶融感圧接着剤の原料として適しているポリアクリレート溶融体の製造に、特に適していることを特徴とする請求項1から6のいずれかによる方法。

【請求項10】ラッカーおよび接着剤原料を可塑化するための軟質樹脂として適しているポリアクリレート溶融体の製造に、特に適していることを特徴とする請求項1から6のいずれかによる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本願発明は、ポリアクリレート溶融体から残留揮発分を除去する方法に関する。

【0002】ポリアクリレート溶融体は例えば、一方では粘着物質およびラッカー物質原料を可塑化するために軟質樹脂として、他方では新規のUV-架橋可能なアクリレート溶融感圧接着剤の製造のための原料基剤として用いられる。

## 【0003】

【従来技術】ポリアクリレート溶融体の使用可能な重要な前提は、例えば残留溶媒、残留モノマーおよび不純物の残留揮発分が極めて少ないことである。これは特に最後に挙げたUV-架橋可能な溶融感圧接着剤にとってあてはまる。薬剤、例えば皮膚用軟膏用に用いる場合は、

移行性物質が極めて少ないことが必要な前提である。しかしながら、今日の非常に高速に運転される塗布機（帯片速度600m/minまで）においては、残留揮発分がより多く急速にたまり、その除去に特に技術的な費用を必要とする。

【0004】ポリアクリレート溶融体の製造は3段階に分けることができる。第一の段階は物質または溶媒中における重合である。その後第二段階では、溶媒または残留モノマーの除去が続いて行われる。続いて生成物の移動が、例えばギヤーポンプの排出により行われる。

【0005】重合は、一般に、商業上通常の攪拌機、多数の保持容器、還流冷却器および加熱/冷却機を備え、不活性ガス中および加圧または減圧下での作動のための装備をされた重合釜からなる重合装置中で、それ自体通常の方法で実施される。

【0006】溶媒の分離（ポリアクリレート溶融体を保持しての溶媒の蒸発）のために、非常に種々の方法が提案されている。ここでは第一に“クラシックな”ケッセル蒸留が選択される。しかしまた通常の方法は、フォールフィルム蒸発、押し出し脱ガスまたは押出機中の残留脱ガスである。種々の蒸発方法の非常に広範な組み合わせは、書籍シリーズ：Kunststofftechnik “Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen”，発行者：Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI Verlag, 1992, の中に見ることができる。

【0007】上記の理由から残留揮発分を極小に減少させる必要がある。

【0008】水蒸気のような連行剤、窒素、アルゴン、CO<sub>2</sub>が高温のポリアクリレート溶融体中で、減圧状態下の蒸留の終わり近くで圧迫され、続いて残留揮発分と共に減少するとき、驚くべきことに残留揮発分が明らかに100ppm以下に減少することが見出された。更に重合体の適正な混合および表面の増大が認められるとき、明らかな改善が得られる。これらはポリアクリレート溶融体を、ギヤーポンプおよびそのバイパスにより排気することにより行われる。

【0009】水蒸気が連行剤として特に良好であると判明したので、バイパスにより直接供給するのが有利である。この場合、容器内温度並びにバイパス内温度は常に100℃以上に保ち、すなわち水蒸気を凝縮させてはならないことに注意することである。

【0010】原則的には、重合体-溶融体から残留揮発分を分離する多数の方法が存在する。高粘性の合成樹脂-溶融体からの経済的な脱ガスは、例えば押し出し脱ガスまたは脱ガス押出機中における処理により行われる。両方の方法は、それぞれ特定の欠点を有する。押し出し脱ガ

スにおいては、屋々配管の詰まりが問題であり（浸漬、ゲル化、焼付き）、押出機脱ガスにおける欠点は、一方では重合体-溶融体の高い剪断作用、他方では脱ガス装置に広い場所並びに非常に高額な投資費用が必要とされる。概論は、書籍シリーズ：Kunststofftechnik "Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen", 発行者：Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI Verlag, 1992, の中に見ることができる。連行剤としての水蒸気はここでは押出機脱ガスとの組合わせによるポリスチロール組成物またはLDPEおよびPE-共重合体について記述されているにすぎない。

【0011】ポリアクリレート溶融体中の残留モノマーの含有量は、一般にいわゆる化学的脱臭によって減少される。高温における重合の終わりに、高濃度の過酸化物の添加により良好な重合を得ることができる。これらの方法の欠点は、浸漬-およびゲル体の形成を導く次のランダム反応を調整できないことである。これらの効果は、高い透明度の透明ラッカーに、このようなポリアクリレート溶融体の添加において特に問題である。ポリアクリレート溶融体の化学的脱臭は、一般に反応容器中における通常の蒸発によって溶媒の分離を生じる。

【0012】減圧下における水蒸気蒸留によるポリアクリレート溶融体からの溶媒または残留モノマーの除去は、Chemical Abstract 100(14)に記載されている(Butaciu, Sirbu, Eivnic, Jacob, Tataru, Doina, Bereaによる方法)。この方法は、水性懸濁重合に関するもので、すなわち最初から水が存在するものである(重合体分散液の通常の脱臭方法)。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本願発明の目的は、上記に示したように、それに従ってポリアクリレート溶融体の残留揮発分を除去し、それにより上記の欠点を回避する方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、連行剤を100℃以上の温度で供給し、溶融体を同時に吸引排気し、減圧下において揮発分の蒸発が生じる本願発明により解決される。

【0015】更に本願発明による方法の特徴は以下に述べる対象に関する。本願発明による基本的な特徴は詳細に後述され、発明の詳細な説明および実施例により説明される。

【0016】重合は、商業上通常の攪拌機、多数の保持容器、還流冷却器および加熱/冷却機並びに水蒸気入口を有する排気系を備えた重合容器から成る重合装置中

で実施される。重合容器は10リットルから20m<sup>3</sup>、好ましくは10リットルから10m<sup>3</sup>の容積を有し、内部ガス雰囲気並びに加圧および減圧での作動のための装備がされている。

【0017】アクリルエステル単独重合体または共重合体の製造のために、水または溶媒中におけるラジカル重合の通常の方法を用いることができる。重合は大抵、80%以上、好ましくは90%以上、特に好ましくは99%以上のモノマーの転換まで実施される。

10 【0018】モノマーおよび開始剤から成る反応混合物を容器中で混合するために、全ての公知の攪拌方法が用いられる。

【0019】共重合体は、20から150℃、好ましくは70から120℃の温度範囲および0.1から100バール、好ましくは1から10バールで、モノマーに対して、0.01から10重量%の、重合開始剤としての過酸化物またはアゾ開始剤の存在下、およびモノマーに対して、0から200重量%、好ましくは5から25重量%の不活性の溶媒の存在下で、溶媒中重合または溶媒なしの重合により製造される。

20 【0020】溶媒としては、好ましくは50から150℃の沸騰範囲を有するもの、例えば好ましくは60から120℃の沸騰範囲を有する、ベンゾール、トルオール、o-, m-, p-キシロールのような炭化水素またはベンジンが用いられる。更にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールのようなアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン、アセトニトリルおよびベンゾニトリルのようなニトリル、または上記溶媒の混合物が用いられる。トルオール、イソブタノールおよび酢酸エチルエステルおよびこれらの混合物が好ましい。

【0021】重合開始剤として、例えばベンゾイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、イソノナノイルパーオキシドのようなアシルパーオキシド、tert-ブチル-tert-ビバレート、tert-ブチル-パー-2-エチルヘキサノエート、tert-パー-マレイネート、tert-ブチル-パー-イソノナノエート、tert-ブチル-パー-ベンゾエート、tert-アミル-パー-2-エチルヘキサノエートのようなアルキルエステル、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチル-パーオキシドおよびパーオクソジカルボネートのようなジアルキルパーオキシド、のような過酸化物が使用され得る。

【0022】更にアゾ出発物開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)または2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)が使用できることを見出した。

〔0023〕モノマーとしては、4種の群(a-d)が使用できることを見出した。

a)モノマーとしては、通常のモノオレフィン性不飽和の、3から24個のC原子を含むモノカルボン酸エステル、特にアクリル-およびメタアクリル酸を用いることができる。モノマーとして特に重要なものは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、N-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレートおよびメタアクリレート、メチルメタアクリレート並びにデシルアクリレートおよびメタアクリレートおよびトデシルアクリレートまたはメタアクリレートのような1から12個のC原子を含むアクリル-またはメタアクリル酸エステルである。

〔0024〕b)  $\alpha$ 、 $\beta$ -モノオレフィン性不飽和の、3から6個のC原子を含むモノ-およびジカルボン酸のようなモノマー、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸および/またはマレイン酸である。更に無水マレイン酸および無水イタコン酸のような無水モノオレフィン性不飽和のジカルボン酸である。

〔0025〕c) アクリルアミドおよびメタアクリルアミド、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドのような活性モノマー、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートおよび4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートであり、更にまたこのモノマーは、例えば、N-(アクリルアミドメチル)-ベンゾフェノン-4-カルボン酸アミド、4-アクリルオキシブチルカーボネートベンゾフェノンまたは2-メタアクリルオキシエチレンカーボネートベンゾフェノンのような光活性の群を有してもよいモノマーである。

〔0026〕d) N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルホルムアミド、アクロレイン、メタアクロレイン、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルピリジン、スチロールおよびメチルスチロールのようなモノマー、ビニルカプロラクタムのようなモノマー、およびテトラヒドロフルフリル-2-アクリレートおよびメタアクリレートのようなモノマーで、特に重要なものはまた、例えばビニルアセテートまたはヒギニルプロピオネートのような1から18個のC原子を含むカルボン酸のビニルエステルである。

〔0027〕モノマーは、純粋の物質として、他のモノマーとの混合物としてまたは適当な溶媒中の溶液として反応混合物に供給される。個々のモノマーは分離した給送管またはゲバイヒを介して反応容器中に導入される。

〔0028〕重合を実施するために、反応混合物に重合度を抑制する、いわゆる重合調整剤、例えばメルカプト

エタノール、メルカプトベルンスタイン酸、3-メルカプトプロピトリメトキシシランまたはドデシルメルカブタンのようなメルカブタンが添加される。

〔0029〕効果的な後重合のために、重合体溶解物または溶液に、開始剤またはモノマーを供給後、若干の時間、沸騰加熱させる。本願発明による方法のためには、化学的な後重合は全く必要としない。これによりこの結果得られる欠点は問題にならない。

〔0030〕溶媒の蒸発は好ましくは減圧中で沸騰加熱することにより生じる。この時明瞭な還流が全く観察されなくなるまで蒸留が続けられる。

〔0031〕次いでギヤーポンプを介して、減圧状態で(水循環ポンプ真空)容器内容物を急速に排気し(4時間当たり容器容積の1倍、好ましくは1時間当たり容器容積の1倍)、同時に水蒸気(2から20バール、好ましくは4から16バール)が導入される。ここで水蒸気はできるだけゆるやかに重合体溶解物に混合される(静的な混合機、特に水蒸気導入口におけるジェット形状が有利である)。残留揮発分と水蒸気から成る混合物は上記の容器領域中でフラッシュされ、ここで揮発部分のできるだけ多くの部分が減圧中で分離される(図1参照)。これに対して水蒸気の復水機が提案される。残留揮発分と水蒸気から成る混合物は、特に再生処理されるべきである。水蒸気の処理時間は、残留揮発分の容積に直接関連しており、すなわち、水蒸気の分離はそのような時間で、種々の生成物における残留モノマーの仕様に到達するまで実施される。

〔0032〕2-ケッセル装置の運転において重合および蒸留を全く(図2参照)、または部分的に(図3参照)止められる。

〔0033〕図2による装置で、蒸気導入口および排気回路を装備した蒸留容器中で、蒸留が完全に実施されるとき、図3による装置中で、蒸留が部分的に実施されることができる。

〔0034〕本願発明による方法で製造された共重合体は、25℃でテトロヒドロフラン中の1%溶液中でDIN53726により測定された、10から120、特に15から80のK値を有する。好ましくは20から60のK値を有する。

〔0035〕特別に関心のある共重合体では、-50から0℃、特に好ましくは-45から-5℃のガラス転移温度が得られるように、モノマーの組成が計量される。フォックス(T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956))によれば混合重合体のガラス転移温度は、良好な近似で適用される。

〔0036〕

〔数1〕

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^s}{T_g^s}$$

ここでモノマーの分数量 $X^1, X^2, \dots, X^s$ は、1、2、 $\dots$ であり、1、2、 $\dots$ または $s$ のそれぞれの1個のモノマーから構成される重合体のガラス転移温度、 $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^s$ は、 $^{\circ}K$ を意味する。上記モノマーのガラス転移温度は基本的には公知であり、例えばJ. Brandrup, E. H. Immergutによる、Polymerhandbook、第1版、J. Wiley, New York 1966および第2版、J. Wiley, New York 1975に記載されている。

【0037】新規の方法で製造された共重合体は、塗装、被覆並びに含浸物、特に感圧接着剤、感圧接着ラベル、感圧接着フィルム、感圧接着テープ、感圧接着ラベル並びに光沢圧延フィルムの製造のためのUV-架橋可能な材料として特に使用することができる。この際、この材料は、塗装、射出成型、圧延、ドクターまたは铸造による通常の方法で、場合により昇温された温度、大抵は20から180 $^{\circ}C$ の温度範囲で通常の基板、例えば、紙、ボール紙、木材、ガラス、金属、金属箔および合成樹脂フィルム、例えば、軟質PVC、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル、またはアルミニウムおよび銅の上に施工することができる。更にフリース材、繊維、レザーおよび織物が被覆され得る。共重合体は、また例えば、感圧接着ラベルの製造のために紙のような担体に移動ベツト上で施工され、そこでまず接着層を付けた担体材料、例えばシリコン付加した紙の上に施工され、UV-架橋可能な材料の場合、照射され、続いて例えば紙の上に張り付けられる。シリコン付加した紙を除去した後、感圧接着層を、場合により、更に照射することができる。UV-照射機として、通常の照射機、例えば80から120Watt/cmの照射量を有する水銀圧力ランプを用いることができる。新規の感圧接着剤を、それ自体通常の形に変性し、および/または包装することができる。

【0038】通常の接着性樹脂、例えば炭化水素樹脂、変性コロフォニウム樹脂、ピネンおよびテルペン樹脂、または単独重合体、例えばポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)ポリ(n-ブチルアクリレート)、モノ-、ジ-またはポリエステル化合物をベースにした軟化剤、顔料、安定剤、スチロール-ブタジエン共重合体、またはポリビニルエーテルが共重合体に50重量%までの量で添加されることができる。

【0039】ブチルアクリレートベースのポリアクリル溶融体は、好ましくは、接着剤原料、ラッカー材料および樹脂調合の可塑化のための軟質樹脂として用いられる。これらの生成物は、特に光-およびエージング抵抗にすぐれている。特にこれらの生成物の使用可能性の

8

前提は、ピンホールのないことである。特にラッカー材料としての使用においては、高い光輝性および良好な走行性が必要である。

【0040】

【実施例】次の実験が400リットル容量の重合容器中で実施された。次の実施例で用いた部および%は重量で表わしたものである。K-値の測定は25 $^{\circ}C$ において、テトロヒドロフラン中の1%溶液中においてDIN53726により行った。固体含量(FG)は、固体含量測定装置 モデル“Mettler EP 16/Mettler PE 360”で測定された。

【0041】残留揮発分はガスクロマトグラフィー(Hewlett Packed Modell 5890)で分析され、その標準法で定量された。

実施例1(標準技術)

容器中の24kgのイソブタノール、および228kgのブチルアクリレート(BA)、12kgのアクリル酸(AS)および0.8kgの共重合可能な光開始剤から成る5%溶液、並びに0.480kgのtert-ブチルパー-2-エチルヘキサノエートおよび3kgのイソブタノールから成る5%溶液を、100 $^{\circ}C$ で10分間重合に付した。7時間経過後、モノマー混合物の残余、および8時間以内で反応混合物のパーオキサイド溶液の残余を供給した。パーオキサイドの流入の完了後、内部温度を115 $^{\circ}C$ に高め、3時間で重合を完了させた。次いで溶媒および揮発分を減圧下で127から132 $^{\circ}C$ で除去した。反応容器内温度が130 $^{\circ}C$ に到達後、<500mbarの減圧下で3時間、残留揮発分を蒸留除去した。K-値: 47.3の共重合体が得られた。残留揮発分: イソブタノール: 2300ppm, BA 1230ppm, AS < 0.02%, FG: 99.6%。

【0042】実施例2(本願発明)

実施例1で示された方法で実施したが、蒸留を、約500mbarの減圧下で130 $^{\circ}C$ の内部温度に到達後、ポリアクリレート溶融体が吸引される(吸引速度400リットル/時間)ことが異なっている。同時に水蒸気が16barで2.5時間、吸引範囲に供給された。次いで実施例1のように130 $^{\circ}C$ の内部温度で、なお0.5時間蒸留した。47.7のK-値を有する共重合体が得られた。

残留揮発分: イソブタノール: 50ppm, n-BA < 10ppm, アクリル酸はもはや検出されない。FG: (水蒸気少量通気後) 99.9%。

【0043】実施例3(本願発明)

実施例1および2で与えられた方法で実施した。内部温度が130 $^{\circ}C$ に到達後、500mbarの減圧下で試料を吸引した。

残留揮発分: イソブタノール: 3875ppm, n-BA 2542ppm, FG: 99.0%。

【0044】その後、吸引運転し、1時間以上4 barの水蒸気を導入し、残留揮発分を蒸留除去した。

残留揮発分：イソブタノール：518 ppm、n-BA 1212 ppm、

FG：99.8%。

【0045】その後、吸引および水蒸気少量添加を新たに1時間以上実施し、更に試料を吸引した。

残留揮発分：イソブタノール：<10 ppm、n-BA 365 ppm、

FG：99.9%。

【0046】実施例4（実施例3に対する比較例）

共重合体を、吸引および水蒸気少量添加は行わず、そのために通常のケッセル蒸留を、上記時間、すなわち、2時間に拡大した点が異なる以外は、実施例3に記載したように製造した。

残留揮発分：イソブタノール：2700 ppm、n-BA 1400 ppm、

FG：99.5%。

【0047】実施例5

容器中の15 kgのトルオール、0.1 kgのtert-ブチルパー-2-エチルヘキサノエートおよび95 kgのブチルアクリレートおよび5 kgの2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を、100℃で10 min、窒素雰囲気下で重合に付した。4時間経過後、モノマー混合物の残余、および同時に、3.5時間以内で10 kgのトルオール中の1.9 kgのtert-ブチルパー-2-エチルヘキサノエートの溶液を、内部温度を100℃で、上記反応混合物に添加した。モノマー\*

\*の添加の完了後、内部温度を高め、115℃で4時間攪拌した。得られた樹脂溶液は2分割された。

【0048】実施例5.1（本願発明）

次いで溶媒および揮発分を蒸留除去し、そこで130℃の内部温度および500 mbarの減圧に到達してから、吸引範囲に水蒸気を導入、運転した。2時間後、水蒸気除去のため、試料を吸引した。

残留揮発分：トルオール：<10 ppm、n-BA <10 ppm、2-HEA：<10 ppm、

FG：99.9%。

実施例5.2（比較例）

溶媒および揮発分を蒸留除去した。

【0049】130℃および500 mbarに到達後、蒸留を2時間以上、容器中で継続した。その際、内部温度は130℃に保持した。

残留揮発分：トルオール：750 ppm、n-BA 1300 ppm、2-HE

A：970 ppm。

【0050】両方の場合42.3のK-値を有する共重合体が得られた。

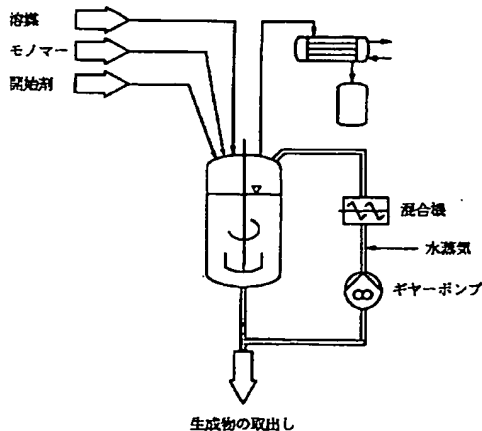
【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明による揮発部分を減圧中で分離する1-ケッセル装置の概略図である。

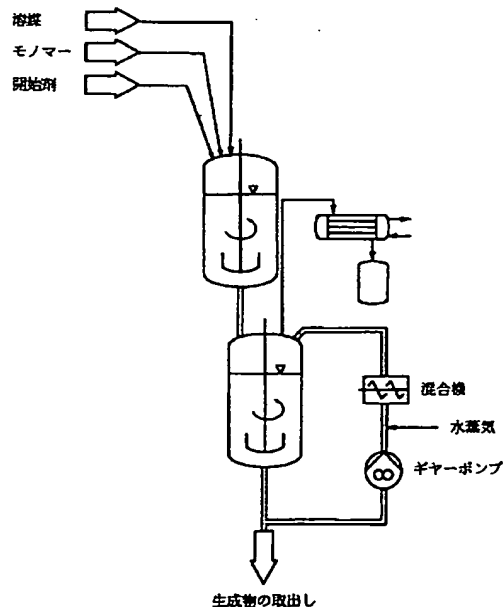
【図2】本願発明による重合および蒸留を行う、2-ケッセル装置の概略図である。

【図3】本願発明による蒸留を部分的に実施することができる、2-ケッセル装置の概略図である。

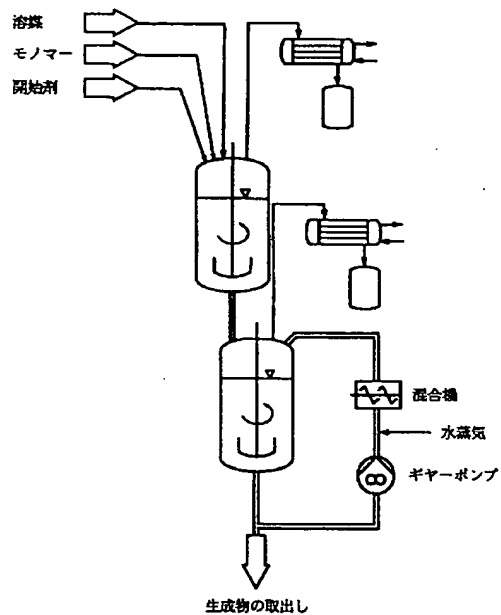
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 ウルリッヒ、エールハルト  
ドイツ、68526、ラーデンプルク、カンデ  
ルバッハヴェーク、7アー

(72)発明者 ヴァルター、ホルトルブ  
ドイツ、67227、フランケンタール、パウ  
ルークレーシュトラッセ、4エー



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-196726

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl.

C08F 6/10

C08F 20/12

C09J133/04

(21)Application number : 06-283478

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 17.11.1994

(72)Inventor : BARWICH JUERGEN DR  
AYDIN ORAL  
ERHARDT ULRICH  
HOLTRUP WALTER

(30)Priority

Priority number : 93 4340136 Priority date : 25.11.1993 Priority country : DE

## (54) ELIMINATION OF VOLATILE RESIDUE FROM MELT OF POLYACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyacrylate which is crosslinkable with UV and is useful as a starting material for melt type pressure-sensitive adhesives and the like by evaporating off volatile components contained in a melt of polyacrylate under specified conditions to efficiently eliminate volatile residues from the melt of polyacrylate.

CONSTITUTION: Volatile components contained in a melt of polyacrylate are evaporated off under reduced pressure. In this case, an entraining agent, such as steam, is fed into the melt at a temp. of 100° C or above. At the same time, the system contg. the melt is evacuated by means of a pump to evaporate off the volatile components, thereby eliminating the volatile residues from the melt of polyacrylate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3722858

[Date of registration] 22.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] How to remove residual volatile matter from the polyacrylate melting object by evaporating the volatile matter characterized by carrying out by evaporation of a volatile component being under reduced pressure, supplying a taking agent to a melting object above 100 degrees C, and attracting a melting object with a pump to coincidence.
- [Claim 2] The approach by claim 1 characterized by supplying a taking agent to the pump suction range directly.
- [Claim 3] The approach by claims 1 or 2 characterized by using a steam as a taking agent.
- [Claim 4] The approach by either of claims 1-3 characterized by supplying a steam by the pressure of 1 to 20 bars.
- [Claim 5] It is an approach by either of claims 1-4 characterized by attracting a polyacrylate melting object with a pump preferably once [ at least ] many times.
- [Claim 6] The approach by either of claims 1-5 to which a polymerization and distillation are characterized by carrying out in 1-KESSERU equipment or 2-KESSERU equipment.
- [Claim 7] - It is an approach by either of claims 1-6 characterized by being suitable for especially manufacture of the polyacrylate melting object which has preferably 0 degree C of glass transition temperature of -45 to -5 degrees C from 50.
- [Claim 8] It is an approach by 10 to 120, or claims 1-6 which are characterized by being especially preferably suitable for manufacture of 15 to 80, and the polyacrylate melting object which has K-value of 20 to 60 preferably especially.
- [Claim 9] The approach by either of claims 1-6 characterized by being especially suitable for manufacture of the polyacrylate melting object which is suitable as a raw material of the melting pressure sensitive adhesive in which UV-bridge formation is possible.
- [Claim 10] The approach by either of claims 1-6 characterized by being especially suitable for manufacture of the polyacrylate melting object which is suitable as elasticity resin for plasticizing lacquer and an adhesives raw material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The invention in this application relates to the approach of removing residual volatile matter from a polyacrylate melting object.

[0002] On the other hand, a polyacrylate melting object is used as a raw material basis for manufacture of the acrylate melting pressure sensitive adhesive in which new UV-bridge formation is possible as elasticity resin on the other hand, in order to plasticize the adhesion material and a lacquer matter raw material.

[0003]

[Description of the Prior Art] The important usable premise of a polyacrylate melting object is that there is very little residual volatile matter of for example, a residual solvent, a residual monomer, and an impurity. Especially this is applied for the melting pressure sensitive adhesive which was mentioned at the end and in which UV-bridge formation is possible. When using for drugs, for example, the ointment for the skins, it is a premise with required there being very little translatability matter. However, in today's spreading machine operated very much by the high speed, residual volatile matter needs more technical costs for the bank and its removal especially quickly (to piece rate of band 600 m/min).

[0004] Manufacture of a polyacrylate melting object can be divided into a three-stage. The first phase is a polymerization in the matter or a solvent. On a second stage story, it is carried out by removal of a solvent or a residual monomer continuing after that. Then, migration of a product is performed by discharge of a gear pump.

[0005] Generally, a polymerization is equipped with a commerce top usual agitator, many maintenance containers, a reflux condenser, and heating/cooler, and is carried out by the itself usual approach in the polymerization equipment which consists of a polymerization iron pot equipped for the actualization of the inside of inert gas, and under pressurization or reduced pressure.

[0006] Very various approaches are proposed for separation (evaporation of the solvent having a polyacrylate melting object) of a solvent. Here, "classic" KESSERU distillation is chosen in the first place. However, the usual approach is fall film evaporation, extrusion degasifying, or residual degasifying in an extruder again. The very extensive combination of the various evaporation approaches is books series: *Kunststofftechnik "Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen"*, publisher: Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI It can see in Verlag and 1992\*\*.

[0007] It is necessary to decrease residual volatile matter from the above-mentioned reason to the minimum.

[0008] A taking agent like a steam, nitrogen, an argon, and CO<sub>2</sub> hot polyacrylate melting — when it was pressed near the end of distillation under a reduced pressure condition and decreased with residual volatile matter continuously in a body, it was found out that residual volatile matter decreases to 100 ppm or less clearly at a surprising thing. Furthermore, a distinct improvement is obtained when proper mixing of a polymer and surface increase are accepted. These are performed by exhausting a polyacrylate melting object with a gear pump and its bypass.

[0009] It is advantageous that it supplies directly with a bypass since the steam turned out to be

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/07/19

JP-07-198726A (DETAILED DESCRIPTION)

3/6 ページ

weight to a monomer to a monomer by the polymerization (it is desirable and) without the polymerization in a solvent or a solvent under 5 to 25% of the weight of existence of an inactive solvent under existence of the peroxide as 0.01 to 10% of the weight of a polymerization initiator or an azo initiator.

[0020] The hydrocarbon or benzene like what has the ebullition range of 50 to 150 degrees C preferably as a solvent, for example, the benzene which has the ebullition range of 50 to 120 degrees C preferably, a toluol, o-, m-, and p-xylol is used. Furthermore, the mixture of alcohol like a methanol, ethanol, propanol, a butanol, and isobutanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, a ketone like methyl isobutyl ketone, an acetonitrile and nitril like a benzonitrile, or the above-mentioned solvent is used. A toluol, isobutanol, ethyl-acetate ester, and such mixture are desirable.

[0021] As a polymerization initiator, for example, benzoyl peroxide, JIRAU oil peroxide, Didecanoyl peroxide, acyl peroxide like iso nonanoyl peroxide, The tert-butyl-tert-pivalate, tert-butyl-par-2-ethylhexanoate, tert-par-MARENETO, tert-butyl-par-iso nonanoate, Alkyl ester like tert-butyl-par-benzoate and tert-amyl-par-2-ethylhexanoate, dicumyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, G tert-butyl-peroxide, and par OKUSOJIKARUBONETO — dialkyl peroxide [like] and — a peroxide [like] may be used.

[0022] Furthermore, as an azo start object initiator, it found out that 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2, and 2'-azobis (methyl iso butyrate) or 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) could be used.

[0023] As a monomer, it found out that four sorts of groups (a-d) could be used.

a) As a monomer, the monocarboxylic acid ester containing three to 24 C atoms of the usual monolefin nature partial saturation especially acrylic, —, and methacrylic acid can be used. Especially an important thing is acrylic — or methacrylic acid ester which contains one to 12 C atoms like decyl acrylate, — methacrylate and TODESHIRU acrylate, or — methacrylate in methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, isopropyl acrylate, N-butyl acrylate, isobutyl acrylate, isoamyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, iso octyl acrylate and — methacrylate, and a methylethylacrylate list as a monomer.

[0024] b) They are Monod containing three to six C atoms of alpha and beta-monoolefin nature partial saturation and a monomer like dicarboxylic acid, for example, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, maleic acid, and/or a maleic acid. Furthermore, it is dicarboxylic acid of anhydrous monoolefin nature partial saturation like a maleic anhydride and itaconic acid anhydride.

[0025] c) Acrylamide and meta-acrylamide, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylamide, An activity monomer like diacetone acrylamide, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, and 4 — It is hydroxyalkyl (meta) acrylate like hydroxy butyl (meta) acrylate. Furthermore, this monomer is N, again — (acrylamide methyl)- Benzophenone-4-carboxylic amide. It is the monomer which may have the group of optical activity like 4-acrylic OKISHIBUCHERU carbonate benzophenone or 2-METAUKURIRU oryethylene carbonate benzophenone.

[0026] d) N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl formamide, an acrolein, A meta-acrolein, isobutene, a butadiene, an isoprene, vinyl methyl ether, A monomer like the vinyl isobutyl ether, vinylpyridine, styrol, and methyl styrol. By monomer like a monomer like a vinyl caprolactam, tetrahydrofurfuryl-2-acrylate, and — methacrylate especially important — 7 is vinyl ester of the carboxylic acid which contains one to 18 C atoms like for example, vinyl acetate or HIGINIRU propionate again.

[0027] A monomer is supplied to a reaction mixture as a solution in a solvent, suitable as mixture with other monomers as pure matter. Each monomer is introduced into a reaction container through separated feed tubing or GEBARDI.

[0028] In order to carry out a polymerization, the \*\*\*\*\* modifier which controls a degree of polymerization to a reaction mixture, for example, mercaptoethanol, a mercapto BERUNSTAIN acid, 3-mercaptopropyltrimethylsilane, or a mercapto like dodecyl mercaptan is added.

[0029] For effective postpolymerisation, ebullition heating is carried out some time after supplying an initiator or a monomer to polymer melt or a solution. For the approach by the invention in this application, chemical postpolymerisation is not needed at all. The fault acquired

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/07/19

especially good as a taking agent. In this case, it is cautious of whenever [bypass internal temperature] always being kept at 100 degrees C or more whenever [container internal temperature] at a list, namely, a steam not being made to condense.

[0010] In principle, the approach of a large number which separate residual volatile matter from a polymer-melting object exists. Economical degasifying from the synthetic-resin-melting object of high viscosity is performed by the processing in for example, extrusion degasifying or a degasifying extruder. Both approaches have a specific fault, respectively. In extrusion degasifying, plugging of piping is often a problem (immersion, gelation, printing), and the investment cost of a large sum is needed very much for a location list with the fault large to degassing apparatus on the shear operation with a polymer-melting object expensive on the other hand, and another side in extruder degasifying, Introduction is books series: *Kunststofftechnik "Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen"*, publisher: Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI It can see in Verlag and 1992\*\*. The steam as a taking agent is described by here about polystyrol constituent or LDPE, and PE-copolymer by combination with extruder degasifying.

[0011] polyacrylate melting — generally the content of a residual monomer in the living body decreases by the so-called chemical deoxygenation. A good polymerization can be obtained by addition of a high-concentration peroxide in the end of a hot polymerization. The fault of these approaches is in the ability of the next random reaction which draws formation of immersion — and a gel object not to be adjusted. Such effectiveness is problems especially in addition of such a polyacrylate melting object at the clear lacquer of high transparency. Generally chemical deoxygenation of a polyacrylate melting object produces separation of a solvent by the usual evaporation in a reaction container.

[0012] Removal of the solvent from the polyacrylate melting object by the steam distillation under reduced pressure or a residual monomer is Chemical, Abstract It is indicated by 100 (14) (approach by Butaci, Sirbu, Ewinc, Jacob, Tetaru, Doina, and Berea). As for this approach, water exists from the beginning about an aqueous suspension polymerization (the usual deoxygenation approach of polymer dispersion liquid).

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of the invention in this application is offering how the residual volatile matter of a polyacrylate melting object is removed according to it, and this avoids the above-mentioned fault, as shown above.

[0014]

[Means for Solving the Problem] These purposes supply a taking agent at the temperature of 100 degrees C or more, carry out the suction exhaust air of the melting object at coincidence, and are solved by the invention in this application which evaporation of volatile matter produces under reduced pressure.

[0015] Furthermore, the description of the approach by the invention in this application is related with the object described below. The fundamental description by the invention in this application is later mentioned by the detail, and is explained by a detailed description and the example.

[0016] A polymerization is carried out in the polymerization equipment which consists of the polymerization container which equipped a commerce top usual agitator, many maintenance containers, the reflux condenser, and the heating / cooler list with the exhaust air system which has steam inhalation opening, a polymerization container — 10L to 20m<sup>3</sup> — desirable — 10L to 10m<sup>3</sup> h has the volume and equipment for actuation by pressurization and reduced pressure is carried out to the internal gas ambient atmosphere list.

[0017] For manufacture of an acrylic ester homopolymer or a copolymer, the usual approach of the radical polymerization in water or a solvent can be used, a polymerization — mostly — it carries out to conversion of 99% or more of monomer preferably especially 90% or more 80% or more.

[0018] In order to mix in a container the reaction mixture which consists of a monomer and an initiator, all the well-known churning approaches are used.

[0019] 150 degrees C of 100 bars of copolymers are 1 to 10 bars preferably in a 70 to 120-degree C temperature requirement, and 0.1 from 20, and they are manufactured 0 to 200% of the

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/07/19

JP-07-198726A (DETAILED DESCRIPTION)

4/6 ページ

as a result by this does not become a problem.

[0030] Evaporation of a solvent is produced by being under reduced pressure preferably and carrying out ebullition heating. Distillation is continued until clear reflux is no longer observed at all this time.

[0031] Subsequently, through a gear pump, container (water cycle pump vacuum) contents are quickly exhausted in the state of reduced pressure (per 4 hours 1 time of the container volume, preferably per hour 1 time of the container volume), and a steam (2 to 20 bars, preferably 4 to 16 bars) is introduced into coincidence. A steam is mixed by polymer melt here as gently as possible (the jet geometry in a static mixer, especially a steam inlet is advantageous). The flash plate of the mixture which consists of residual volatile matter and a steam is carried out all over the above-mentioned container field, and as many parts of a volatilization part as possible are decompressing it here, and it is separated (refer to drawing 1). On the other hand, the condensation machine of a steam is proposed. It should regenerate especially the mixture that consists of residual volatile matter and a steam. The processing time of a steam relates to the volume of residual volatile matter directly, namely, separation of a steam is such time amount, and it is carried out until it reaches the specification of the residual monomer in various products.

[0032] operation of 2-KESSERU equipment — setting — a polymerization and distillation — completely (refer to drawing 2) — or it is stopped partially (refer to drawing 3).

[0033] When distillation is completely carried out in the distillation container which equipped the steamy inlet and the exhaust air circuit with the equipment by drawing 2, distillation can be partially carried out in the equipment by drawing 3.

[0034] The copolymer manufactured by the approach by the invention in this application has K value of 10 to 120 measured by DIN53726 in 1% solution in tetrahydrofuran at 25 degrees C, especially 15-80. It has K value of 20 to 60 preferably.

[0035] In the copolymer which is specially interested, the presentation of a monomer is measured so that 0 degree C of glass transition temperature of -45 to -5 degrees C may be especially obtained from -50 preferably. According to Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956)), the glass transition temperature of a mixed polymer is applied by good approximation.

[0036]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{X_n}{T_{gn}}$$

here — the amount X<sub>1</sub> of fractions of a monomer, X<sub>2</sub> — X<sub>s</sub> 1, 2, — it is — the glass transition temperature of the polymer which consists of each one monomer of 1, 2, —, or s, T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>, — T<sub>gs</sub> \*\*K is meant. The glass transition temperature of the above-mentioned monomer is polymer handbook it is fundamentally well-known, for example, according to J.Brandrup and E.H Immergut, the 1st edition, J.Wiley, and New, York 1966 and the 2nd edition, J.Wiley, New York It is indicated by 1975.

[0037] The copolymer manufactured by the new approach can be used for paint and a covering list at a sinking-in object especially a pressure sensitive adhesive, a pressure-sensitive adhesion label, a pressure-sensitive adhesive film, pressure-sensitive adhesive tape, and a pressure-sensitive adhesion label list especially as an ingredient in which UV-bridge formation for manufacture of a glass rolling film is possible. Under the present circumstances, this ingredient is the usual approach by paint, injection molding, rolling, the doctor, or casting, and can be mostly constructed from ee 20 on the temperature in which the temperature up was carried out by the case, the substrate usual in a 180-degree C temperature requirement, for example, paper, a board, wood, glass, a metal, a metallic foil and the synthetic-resin film PVC, for example, elasticity, polypropylene, polyethylene, a polyamide, polyester or aluminum, and copper. Furthermore, fleece material, fiber, a leather, and textiles may be covered. It is constructed on the support ingredient which was constructed on the migration bed by support like paper for

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/07/19

manufacture of a pressure-sensitive adhesion label, and attached the glue line first there, for example, the paper which carried out silicon addition, and in the case of the ingredient in which UV-bridge formation is possible, a copolymer is irradiated and is continuously stuck on paper again, for example. After removing the paper which carried out silicon addition, a pressure-sensitive glue line can be further irradiated by the case. The mercury pressure force lamp which has the usual exposure machine, for example, the exposure of 80 to 120 Watt/cm, as a UV-exposure machine can be used. It can denaturalize in an itself usual form, and/or a new pressure sensitive adhesive can be packed.

[0038] Usual adhesive resin, for example, hydrocarbon resin, denaturation colophonium resin, a pinene and terpene resin or a homopolymer (n-butyl acrylate), for example, Pori (2-ethylhexyl acrylate) Pori, Monod, the softener with which \*\* of G \*\* used the polyester compound as the base, a pigment, a stabilizer, a styrol-butadiene copolymer, or polyvinyl ether can be added by the copolymer in the amount to 50 % of the weight.

[0039] The poly acrylic melting object of the butyl acrylate-base is preferably used as elasticity resin for plasticization of an adhesives raw material, a lacquer material raw material, and resin preparation. Especially these products are excellent in optical - and aging resistance. Especially the premise of the usability of these products is that there is no pinhole. In the use as a lacquer material raw material, photoluminescent and good high performance traverse is especially required.

[0040]

[Example] The next experiment was conducted in the polymerization container of 400L capacity. The section and % which were used in the following example are expressed with weight. In 25 degrees C, DIN53728 performed measurement of K-value into 1% solution in tetrahydrofuran. A solid-state content (FG) is a solid-state content measuring device. It was measured with the model "Mettler EP 16/Mettler PE 360".

[0041] Residual volatile matter was analyzed by the gas chromatography (Hewlett Packed Modell 5890), and the quantum was carried out by the standard method.

Example 1 (standard technique)

5% solution which consists of the 24kg isobutanol in a container and 228kg butyl acrylate (BA), a 12kg acrylic acid (AS), and a 0.8kg copolymerizable photoinitiator, and 5% solution which changes from 0.480kg tert-butyl-par-2-ethylhexanoate and 3kg isobutanol to a list were given to the polymerization for 10 minutes at 100 degrees C. The remainder of the peroxide solution of a reaction mixture was supplied within [ in the remainder of monomer mixture, and 8 hours ] after 7-hour progress. Internal temperature was raised to 115 degrees C after completion of an inflow of peroxide, and the polymerization was made to complete in 3 hours. Subsequently, a solvent and volatile matter were removed at 127 to 132 degrees C under reduced pressure. Whenever [ reaction container internal temperature ] carried out distillation removal of the residual volatile matter under reduced pressure of <500mbar after reaching 130 degrees C for 3 hours. K-value: The copolymer of 47.3 was obtained. residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- 2300 ppm and BA1230 -- ppm and AS -- < -- 0.02% and FG:99.6%.

[0042] Example 2 (invention in this application)

Although carried out by the approach shown in the example 1, what a polyacrylate melting object is attracted for (400L/hour in suction rate) differs distillation after reaching the internal temperature of 130 degrees C under reduced pressure of about 500 mbars. The steam was supplied to the suction range by 16bars for 2.5 hours at coincidence. Subsequently, it is 130 degrees C in internal temperature like an example 1, and, in addition, distilled for 0.5 hours. The copolymer which has K-value of 47.7 was obtained.

residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- 50 ppm, n-BA<10ppm, and an acrylic acid are not detected any longer.

FG (after steam little aeration) 99.9%.

[0043] Example 3 (invention in this application)

It carried out by the approach given in the examples 1 and 2. The sample was attracted under reduced pressure of 500mbar after internal temperature's reaching 130 degrees C.

residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- 3875 ppm and n-BA 2542 ppm and FG:99.0%.

[0044] Then, suction operation was carried out, the steam of 4bar was introduced for 1 hour or more, and distillation removal of the residual volatile matter was carried out.

residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- 518 ppm and n-BA 1212 ppm and FG:99.8%.

[0045] Then, suction and steam little addition were newly carried out for 1 hour or more, and the sample was attracted further.

residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- <10ppm and n-BA 365 ppm and FG:99.9%.

[0046] Example 4 (example of a comparison over an example 3)

Except that it differed in that suction and steam little addition did not perform a copolymer, therefore the usual KESSERU distillation was expanded to the above-mentioned time amount, i.e., 2 hours, it manufactured, as indicated in the example 3.

residual-volatile-matter: -- isobutanol: -- 2700 ppm and n-BA 1400 ppm and FG:99.5%.

[0047] The 15kg toluol in example 5 container, 0.1kg tert-butyl-par-2-ethylhexanoate, 95kg butyl acrylate, and 5kg 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) were given to the polymerization under 10min and nitrogen-gas-atmosphere mind at 100 degrees C. It added within [ in 3.5 hours ] to the remainder of monomer mixture, and coincidence after 4-hour progress, and internal temperature was added for the solution of the 1.5kg tert-butyl-par-2-ethylhexanoate in a 10kg toluol to the above-mentioned reaction mixture at 100 degrees C. Internal temperature was raised after completion of addition of a monomer, and it agitated at 115 degrees C for 4 hours. Two \*\*\*\*s of the obtained resin solutions were carried out.

[0048] Example 5.1 (invention in this application)

Subsequently, after carrying out distillation removal of a solvent and the volatile matter and reaching reduced pressure of the internal temperature of 130 degrees C, and 500mbars there, the steam was introduced into the suction range and it operated in it. The sample was attracted 2 hours after for steam removal.

residual-volatile-matter: -- toluol: -- <10ppm and n-BA < 10 ppm and 2-HEA: -- < 10 ppm and FG:99.9%.

Example 5.2 (example of a comparison)

Distillation removal of a solvent and the volatile matter was carried out.

[0049] Distillation was continued in the container after reaching 130 degrees C and 500mbars for 2 hours or more. Internal temperature was held at 130 degrees C at that time.

residual-volatile-matter: -- toluol: -- 750 ppm and n-BA 1300 ppm and 2-HEA:970ppm.

[0050] The copolymer which has K-value of 42.3 in both cases was obtained.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram of 1-KESSERU equipment which is decompressing the volatilization part by the invention in this application, and is separated.

[Drawing 2] It is the schematic diagram of 2-KESSERU equipment which performs the polymerization and distillation by the invention in this application.

[Drawing 3] It is the schematic diagram of 2-KESSERU equipment which can carry out distillation by the invention in this application partially.

[Translation done.]